

DOCKET NO.: 278172US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Alexander WARTINI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP04/03951

INTERNATIONAL FILING DATE: April 14, 2004

FOR: METHOD FOR HYDROGENATING METHYLOL ALKANALS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Germany	103 17 543.1	16 April 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP04/03951. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

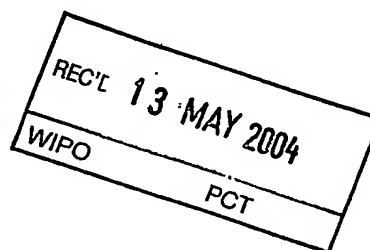
Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

14 04 2004

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 17 543.1  
**Anmeldetag:** 16. April 2003  
**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
67056 Ludwigshafen/DE  
**Bezeichnung:** Verfahren zur Hydrierung von Methylolalkanalen  
**IPC:** C 07 C 29/14

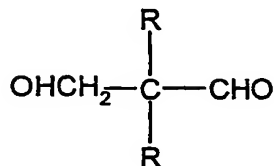
**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 22. Januar 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Klostermeyer

## Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Methylolalkanalen der allgemeinen Formel



in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander eine weitere Methylolgruppe oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen oder eine Aryl- oder Aralkylgruppe mit 6 bis 33 C-Atomen bedeuten, in der Flüssigphase an einem Hydrierkatalysator, dadurch gekennzeichnet, dass durch Zusatz mindestens eines tertiären Amins im Hydrierfeed ein pH-Wert von 6,3 bis 7,8 eingestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrierfeed weniger als 5 Gew.-% Formaldehyd aufweist

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass ein Tri-n-alkylamin verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass Tri-methylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin und oder Tri-n-butylamin zugesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrierkatalysator mindestens ein Metall der Nebengruppen 8 bis 12 des Periodensystems der Elemente aufweist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen Trägerkatalysator handelt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Trägermaterial die Oxide des Titans, Zirkoniums, Hafniums, Siliciums und/oder Aluminiums verwendet werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrierkatalysator Kupfer auf einem Aluminiumoxid- oder Titandioxid-haltigen

## 2

Trägermaterial in An- oder Abwesenheit eines oder mehrerer der Elemente Magnesium, Barium, Zink oder Chrom aufweist.

- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Hydroxypivalinaldehyd, Pentaerythrose oder Dimethylolbutanal handelt.

## Verfahren zur Hydrierung von Methylolalkanalen

## Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Methylolalkanalen in der Flüssigphase an einem Hydrierkatalysator bei einem durch Zusatz von tertiärem Amin eingestellten pH-Wert von 6,3 bis 7,8 im Hydrierfeed.

- 10 Die katalytische Hydrierung von Carbonylverbindungen wie z.B. Aldehyden zur Herstellung einfacher und funktionalisierter Alkohole nimmt in den Produktionssträngen der chemischen Grundstoffindustrie eine bedeutende Stellung ein. Besonders gilt dies für die Hydrierung von Aldehyden, die über Oxosynthese oder Aldolreaktion zugänglich sind.

- 20 Durch Aldolreaktion von Alkanalen mit überschüssigem Formaldehyd in Gegenwart stöchiometrischer Mengen an Base werden Methylolalkanale zugänglich. Aus WO 01/51438 ist es bekannt, anorganische Hydroxide wie Natriumhydroxid oder Calciumhydroxid als Base einzusetzen. WO 98/28253 beschreibt Amine als basische Katalysatoren der Aldolisierung und WO 98/29374 basische Ionentauscher. Das Methylolalkanal wird nach diesen Verfahren als 20 bis 70 Gew.-%ige wässrige Lösung erhalten. Der pH-Wert dieser wässrigen Lösung liegt nur bei 3,5 bis 6,0, da der basische Katalysator der Aldolisierung auch die Cannizzaro-Reaktion des Formaldehyds zu Ameisensäure katalysiert, die wiederum die Base zumindestens teilweise neutralisiert.

- 25 Will man mehrwertige Alkohole wie Pentaerythrit, Neopentylglykol oder Trimethylolpropan aus wässrigen Methylolalkanal-Lösungen herstellen, müssen diese Lösungen hydriert werden.

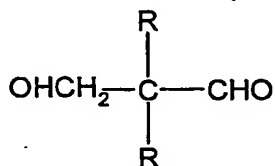
- 30 Diese Hydrierung wird im allgemeinen bei Temperaturen von über 80°C durchgeführt. Es werden Rückspaltungen der Methylolgruppe zu freiem Aldehyd und darüber hinaus Ether-, Ester- und Acetalbildung im Hydrierreaktor beobachtet. Diese Nebenreaktionen führen zu niedrigen Hydrierselektivitäten und zu niedrigen Ausbeuten an mehrwertigem Alkohol.

- 35 Zudem sind viele Hydrierkatalysatoren unter diesen Bedingungen nicht stabil. Insbesondere Katalysatoren auf Basis der Oxide des Aluminiums und Siliziums wie sie aus EP-A 44 444 und WO 95/32171 bekannt sind, verlieren in Gegenwart dieser wässrigen Methylolalkanallösungen unter Hydrierbedingungen durch Austrag von Siliciumdioxid an Härte und werden schlimmstenfalls unbrauchbar.

## 2

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Methylolalkanalen bereitzustellen, bei dem die Rückspaltung von einmal gebildeten Methylolalkanalen weitgehend unterdrückt, die Bildung von Ethern, Estern und Acetalen weitgehend verhindert und ein positiver Effekt auf die mechanische Stabilität des Katalysators ausgeübt wird. Zudem sollte das Verfahren mehrwertige Alkohole mit guten Hydrierselektivitäten und Ausbeuten zugänglich machen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Methylolalkanalen der allgemeinen Formel



in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander eine weitere Methylolgruppe oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen oder eine Aryl- oder Aralkylgruppe mit 6 bis 33 C-Atomen bedeuten, in der Flüssigphase an einem Hydrierkatalysator, dadurch gekennzeichnet, dass durch Zusatz mindestens eines tertiärenamins im Hydrierfeed ein pH-Wert von 6,3 bis 7,8 eingestellt wird.

Unter Hydrierfeed wird in dieser Anmeldung eine Methylolalkanal der allgemeinen Formel I enthaltende wässrige Lösung, insbesondere eine 20 bis 80 Gew.-% Methylolalkanal enthaltende wässrige Lösung, verstanden. Ein solcher Hydrierfeed wird bevorzugt gemäß WO 98/28253 durch Kondensation von Aldehyden mit Formaldehyd hergestellt.

Es wird dabei so verfahren, dass der Aldehyd mit der 2- bis 8-fachen Mengen Formaldehyd in Gegenwart eines tertiärenamins (Aldolisierung) umgesetzt wird, und man das so erhaltene Reaktionsgemisch in zwei Lösungen auftrennt, wobei eine Lösung das erwähnte Methylolalkanal und die andere Lösung nicht umgesetztes Ausgangsprodukt aufweist. Diese letzte Lösung wird in die Reaktion zurückgeführt. Die Auftrennung erfolgt durch Destillation oder einfaches Abtrennen der wässrigen von der organischen Phase. Die das Methylolalkanal enthaltende wässrige Lösung kann als Hydrierfeed in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Es ist jedoch auch möglich die wässrige Methylolalkanallösung als Hydrierfeed nach anderen Verfahren des Standes der Technik, beispielsweise nach den aus WO 01/51438, WO 97/17313 und WO 98/29374 bekannten Verfahren herzustellen.

## 3

In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine besonders Formaldehyd-arme oder Formaldehyd-freie wässrige Methylolalkanallösung als Hydrierfeed eingesetzt. In einer Formaldehyd-armen Methylolalkanallösung liegt der Gehalt an Formaldehyd unter 5 Gew.-%. Die Abtrennung von Formaldehyd aus dem Aldolisierungsauszug, der beispielsweise gemäß WO 98/28253 erhalten wurde, kann nach den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, beispielsweise durch Destillation, erfolgen.

Bei dem Methylolalkanal der allgemeinen Formel I handelt es sich bevorzugt um Dimethylolalkanal, Pentaerythrose oder Hydroxypivalinaldehyd.

Der Hydrierfeed wird vor dem Hydrierreaktoreingang mit tertiärem Amin vermischt bis der Hydrierfeed einen pH-Wert von 6,3 bis 7,8 aufweist. Es ist auch möglich, den Hydrierfeed und das tertiäre Amin getrennt in den Reaktor einzuspeisen und dort zu vermischen.

Als geeignete tertiäre Amine werden die in DE-A 25 07 461 aufgeführten Amine beispielhaft genannt. Als tertiäre Amine sind Tri-n-C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-alkylamine bevorzugt und Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin und Tri-n-butylamin besonders bevorzugt.

Amine sind besonders vorteilhaft zur pH-Einstellung zu verwenden, da sie mit Ameisensäure thermisch zersetzbare Salze bilden, welche nach der Hydrierung wieder gespalten werden können. Somit kann ein Salzanfall vermieden werden und das tertiäre Amin kann in den Prozess rückgeführt werden.

Besonders vorteilhaft ist die Verwendung desselben tertiären Amins im Aldolisierungsprozess zum Methylolalkanal – der Kondensation von höherem Aldehyd und Formaldehyd – und in der Hydrierung. Die Messung des pH-Werts erfolgt mit den bekannten Techniken, vorzugsweise mit einer Glaselektrode und einem pH-Meter.

Erfindungsgemäß verwendbare Katalysatoren sind für Hydrierungen geeignete Katalysatoren, die bevorzugt mindestens ein Metall der Nebengruppe 8 bis 12 des Periodensystems der Elemente wie Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, An, Zn, Cd, Hg, bevorzugt Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Pd, Pt, besonders bevorzugt Cu, bevorzugt auf einem üblichen Trägermaterial, besonders bevorzugt auf einem aus den Oxiden des Titans, Zirkoniums, Hafniums, Siliziums und/oder Aluminiums aufweisen. Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Katalysatoren kann nach aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Herstellung derartigen Trägerkatalysatoren erfolgen. Bevorzugt verwendet werden können auch Trägerkatalysatoren, die Kupfer auf einem Alumi-

niunoxid- oder Titandioxid-haltigen Trägermaterial in An- oder Abwesenheit eines oder mehrerer der Elemente Magnesium, Barium, Zink oder Chrom aufweist. Derartige Katalysatoren und ihre Herstellung sind aus WO 99/44974 bekannt.

- 5 Weiterhin sind kupferhaltige Trägerkatalysatoren wie sie z.B. in WO 95/32171 beschrieben sind und die in EP-A 44 444 und DE 19 57 591 offenbarten Katalysatoren für die erfindungsgemäße Hydrierung geeignet.

- 10 Die Hydrierung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich z.B. in einem mit einer Katalysatorschüttung gefüllten Reaktorrohr, bei dem die Reaktionslösung über die Katalysatorschüttung z.B. in Riesel- oder Sumpffahrweise, wie in DE-A 19 41 633 oder DE-A 20 40 501 beschrieben, geleitet wird. Es kann vorteilhaft sein, einen Teilstrom des Reaktionsaustrages, gegebenenfalls unter Kühlung, zurückzuführen und wieder über das Katalysatorfestbett zu leiten. Ebenso kann es vorteilhaft sein, die Hydrierung in mehreren hintereinander geschalteten Reaktoren durchzuführen, beispielsweise in 2 bis 4 Reaktoren, wobei in den einzelnen Reaktoren vor dem letzten Reaktor, die Hydrierreaktion nur bis zu einem Teilumsatz von z.B. 50 bis 98 % durchgeführt wird und erst im letzten Reaktor die Hydrierung vervollständigt wird. Dabei kann es zweckmäßig sein, den Hydrieraustrag aus dem vorangehenden Reaktor vor dessen Eintritt in den nachfolgenden Reaktor zu kühlen, beispielsweise mittels Kühlvorrichtungen oder durch 20 Eindüsen kalter Gase, wie Wasserstoff oder Stickstoff oder Einleiten eines Teilstroms an kalter Reaktionslösung.

- 25 Die Hydriertemperatur liegt im allgemeinen zwischen 50 und 180°C, bevorzugt 90 und 140°C. Als Hydrierdruck werden im allgemeinen 10 bis 250 bar, bevorzugt 20 bis 120 bar angewandt.

- 30 Die Hydrierung kann unter Zugabe eines inerten Lösungsmittels durchgeführt werden. Als Lösungsmittel sind cyclische Ether, wie THF oder Dioxan, als auch acyclische Ether einsetzbar, ebenso niedere Alkohole z.B. Methanol, Ethanol oder 2-Ethylhexanol.

- 35 Im übrigen können beliebige Hydriermethoden angewendet und Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden, wie sie für die Hydrierung von Aldehyden üblich und in der Standardliteratur eingehend beschrieben sind.



## Beispiel 1

Hydrierung von Hydroxypivalinaldehyd zu Neopentylglykol

## Hydrierfeed

- 5 1,1 mol Isobutyraldehyd wurden mit 1 mol Formaldehyd in Form einer 40 %igen Lösung und 4 mol.-% Trimethylamin, bezogen auf Isobutyraldehyd, bei 75°C 1 h lang gerührt. Die Reaktionslösung wurde eingengt, indem bei Normaldruck Leichtsieder wie beispielsweise Isobutyraldehyd und ein Teil des Wassers abdestilliert wurden. Der erhaltene Sumpf bestand aus 75 Gew.-% Hydroxypivalinaldehyd, 20 Gew.-% Wasser und ca. 5 Gew.-% sonstigen organischen Nebenkomponenten.
- 10

## Verwendeter Katalysator

Es wurde Katalysator G gemäß WO 95/32171 verwendet.

## Hydrierung

- 5 Als Ausgangslösung diente das vorstehend als Hydrierfeed beschriebene Gemisch. Dieses Gemisch wurde durch Zusatz von Trimethylamin jeweils auf den in Tabelle 1 angegebenen pH-Wert eingestellt und in einem Hydrierreaktor mit Flüssigkeitskreislauf (Kreislauf: Zulauf = 10:1) mit einer Katalysatorbelastung von 0,3 kg<sub>HPA</sub>/l<sub>kat</sub> x h in Rieselfahrweise bei 40 bar und 125°C über den Katalysator gepumpt. In einem Nachreaktor wurde im geraden Durchgang bei 40 bar und 125°C der Umsatz vervollständigt.
- 20

- 25 Einen Vergleich des erfindungsgemäßen Verfahren mit den Vergleichsbeispielen 1 und 2, bei denen der pH-Wert des Hydrierfeeds jeweils außerhalb des erfindungsgemäßen Bereichs liegt, zeigt Tabelle 1.

Zur pH-Wert-Messung wurde ein pH-Meter der Firma Knick Modell 766 mit einer Glaselektrode N1041A der Firma Schott verwendet.

30 Tabelle 1:

Bsp.	pH-Wert	HPA <sup>2</sup> [GC-Gew.-%]	NPG <sup>3</sup> [GC-Gew.-%]	i-BuOH <sup>4</sup> [GC-Gew.-%]	HPN <sup>5</sup> [GC-Gew.-%]	Acetal <sup>6</sup> [GC-Gew.-%]	Selektivität
V1	5,3 <sup>1</sup>	0,03	91,97	2,63	0,92	0,43	96,71
1	7,4	0,02	93,04	2,10	0,90	0,11	97,83
V2	8,3	0,07	91,89	3,08	1,04	0,09	96,62

<sup>1</sup> ohne Zusatz von Amin<sup>2</sup> HPA = Hydroxypivalinaldehyd<sup>3</sup> NPG = Neopentylglykol<sup>4</sup> i-BuOH = iso-Butylalkohol

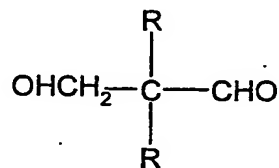
35 <sup>5</sup> HPN = Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester

<sup>6</sup> Acetal = NPG-Hydroxypivalinaldehyd-Acetal

## Verfahren zur Hydrierung von Methylolalkanalen

## Zusammenfassung

- 5 Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Methylolalkanalen der allgemeinen Formel



10 in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander eine weitere Methylolgruppe oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen oder eine Aryl- oder Aralkylgruppe mit 6 bis 33 C-Atomen bedeuten, in der Flüssigphase an einem Hydrierkatalysator, dadurch gekennzeichnet, dass durch Zusatz mindestens eines tertiären Amins im Hydrierfeed ein pH-Wert von 6,3 bis 7,8 eingestellt wird.